

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	D21H 21/10, 21/18 // 17:29, 17:45, 17:55, 17:56	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45536
(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:			15. Oktober 1998 (15.10.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/01786	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	26. März 1998 (26.03.98)	
(30) Prioritätsdaten:		
197 13 755.5	4. April 1997 (04.04.97)	DE
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): DYLLICK-BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). LORENCACK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). BAUMANN, Peter [DE/DE]; Haardstrasse 10, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). KRÜGER, Ellen [DE/DE]; L 2.1, D-68161 Mannheim (DE). STANGE, Andreas [DE/DE]; Tannhäuserring 36, D-68199 Mannheim (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahomweg 37, D-67122 Altrip (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH DRY-STRENGTH PAPER, PULPBOARD AND CARDBOARD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON MIT HOHER TROCKENFESTIGKEIT

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing high dry-strength paper, pulpboard and cardboard by adding cationic, anionic and/or amphoteric starch as a dry-strength agent to the paper material, dehydrating the paper material to form sheets in the presence of cationic polymers as starch retention agents, and using cationic polymer retention agents to increase retention of dry-strength agents made from cationic, anionic and/or amphoteric starch during the production of paper, pulpboard and cardboard.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoteric Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung in Gegenwart von kationischen Polymeren als Retentionsmittel für Stärke und Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoteric Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschhan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trocken-
10 festigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung.

Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier, ist z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag
15 Chemie, Weinheim - New York, 1979, Band 17, Seite 581, bekannt, wäßrige Anschlammungen von nativen Stärken, die durch Erhitzen in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in Wasser gelösten Stärken an die Papierfasern im Papierstoff ist
20 jedoch gering. Eine Verbesserung der Retention von Naturprodukten an Cellulosefasern bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3 734 820 bekannt. Darin werden Ppropfcopolymerisate beschrieben, die durch Propfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem Molekulargewicht
25 von 20.000 bis 50 Millionen, mit kationischen Monomeren, z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Mischungen aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und basischen Methacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, hergestellt werden. Die Ppropfpolymerisation wird vorzugsweise in
30 Gegenwart eines Redoxkatalysators durchgeführt.

Aus der US-A-4 097 427 ist ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke bekannt, bei dem man die Stärkekochung in einem alkalischen Medium in Gegenwart von wasserlöslichen quaternären
35 Ammoniumpolymerisaten und eines Oxidationsmittels durchführt. Als quaternäre Ammoniumpolymerisate kommen u.a. auch quaternisierte Diallyldialkylaminopolymerisate oder quaternisierte Polyethylenimine in Betracht. Als Oxidationsmittel verwendet man beispielsweise Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit,
40 Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid. Die auf diese Weise herstellbaren modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Jedoch wird das Abwasser durch einen sehr hohen CSB-Wert (chemischer Sauerstoff-Bedarf) belastet.

Aus der US-A-4 146 515 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischer Stärke bekannt, die für Oberflächenleimung und Beschichtung von Papier- und Papierprodukten verwendet wird. Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Anschlämmung von oxidierter Stärke zusammen mit einem kationischen Polymeren in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere kommen Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Ethylenchlorid und Ammoniak sowie quaternisiertes Polyethylenimin in Betracht.

Aus der US-A-3 467 608 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke bekannt, bei dem man eine Aufschlämmung von Stärke in Wasser zusammen mit einem Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 50.000 etwa 0,5 bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 70 bis 110°C erhitzt. Die Mischung enthält 0,5 bis 40 Gew.-% Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin und 99,5 bis 60 Gew.-% Stärke. Gemäß Beispiel 1 wird ein Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200.000 in verdünnter wäßriger Lösung mit Kartoffelstärke 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Die modifizierte Kartoffelstärke kann in einer Mischung aus Methanol und Diethylether ausgefällt werden. Die in der US-A-3 467 608 beschriebenen Reaktionsprodukte aus Stärke und Polyethylenimin bzw. Polyalkylenpolyaminen werden als Flockungsmittel verwendet.

Aus der EP-A-0 282 761 und der DE-A-3 719 480 sind Herstellungsverfahren für Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit bekannt. Bei diesem Verfahren werden als Trockenverfestiger Umsetzungsprodukte eingesetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit kationischen Polymeren wie Vinylamin-, N-Vinylimidazolin- oder Diallyldimethylammonium-Einheiten enthaltenden Polymeren bzw. Polyethylenimine in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali erhältlich sind.

Aus der EP-B-0 301 372 ist ein ebensolcher Prozeß bekannt, bei dem entsprechend modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken zum Einsatz kommen. Unter den dort angegebenen Aufschlußbedingungen für native Stärke wird neben einem unvollständigen Aufschluß (spektroskopische Untersuchungen zeigen ungelöste, teilweise nur angequollene Stärkekörner) auch eine größere Menge an Abbauprodukten (Abbauarten > 10 %) gefunden.

Aus der US-A-4 880 497 und der US-A-4 978 427 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trocken- und Naßfestigkeit bekannt, bei dem man entweder auf die Oberfläche des Papiers oder zum Papierstoff vor der Blattbildung ein hydrolysiertes Copolymerisat als Verfestigungsmittel zusetzt, das durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder Alkylvinylether und Hydrolysieren von 30 bis 100 mol-% der Formylgruppen des Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen erhältlich ist. Die hydrolysierten Copolymeren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, eingesetzt.

Aus der DE-A-4 127 733 sind hydrolysierte Ppropfpolymerivate von N-Vinylformamid und Saccharidstrukturen enthaltenden Naturstoffen bekannt, die als Trocken- und Naßverfestigungsmittel Anwendung finden. Die Hydrolyse der Ppropfpolymeren unter sauren Bedingungen hat jedoch einen starken Molekulargewichtsabbau der Polysaccharide zur Folge.

Aus der WO-A-96/13525 ist ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten in wäßrigem Medium bei Temperaturen 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck bekannt, wobei höchstens 10 Gew.-% der eingesetzten Stärke abgebaut werden.

Wenn man zum Papierstoff eine kationisch modifizierte Stärke als Trockenverfestigungsmittel zusetzt, tritt eine unerwünschte Erniedrigung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs ein. Gleichzeitig beobachtet man einen Anstieg des CSB-Werts im Abwasser der Papiermaschine. Dieser Anstieg des CSB-Werts tritt vor allem bei stark salzhaltigen Papiermaschinenabwässern ein.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit zur Verfügung zu stellen, wobei man eine erhöhte Retention von Stärke im Papier und somit geringere CSB-Werte im Papiermaschinenabwasser erreicht und wobei außerdem gegenüber dem Stand der Technik eine Beschleunigung der Entwässerungsgeschwindigkeit erzielt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man dem Papier-

stoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für Stärke zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von 5 kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylformamid 10 mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, als Retentions- 15 mittel für kationische, anionische und/oder amphotere Stärke.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Ein- 20 jahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit und Natronzellstoffe in Betracht. Geeignete 25 Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mischung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuß, der aufgrund des Gehalts an Bindemittel 30 für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenannten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus der Rückenleimung von Büchern sowie sogenannte Hotmelts.

35 Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Die Pulpen der obenbeschriebenen Art enthalten wechselnde Mengen an wasserlöslichen und wasserunlöslichen Störstoffen. Die Störstoffe können beispielsweise mit Hilfe des CSB-Wertes oder auch mit Hilfe des sogenannten 40 kationischen Bedarfs quantitativ erfaßt werden. Unter kationischem Bedarf wird dabei diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils 45 für die Bestimmung verwendeten kationischen Polymeren abhängt, verwendet man zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-B-2 434 816 erhaltenes Kondensationsprodukt, das durch

Pfropfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Diethylentriamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit einem Polyethylenglykoldichlorhydrinether erhältlich ist. Die Störstoffe enthaltenden Pulpen haben beispielsweise CSB-Werte von 300 bis 5 40 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 mg Sauerstoff pro kg der wässrigen Phase und einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg des genannten kationischen Polymeren pro Liter Siebwasser.

Kationische, anionische und amphotere Stärken sind bekannt und 10 im Handel erhältlich. Kationische Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken mit Quaternisierungsmitteln wie 2,3-(Epoxypropyl)trimethylammoniumchlorid hergestellt. Stärke und Stärkederivate werden beispielsweise ausführlich beschrieben in dem Buch von Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's- 15 Verlag, Hamburg 1984.

Besonders bevorzugt werden als Trockenverfestigungsmittel Stärken eingesetzt, die durch Umsetzung von nativer, kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen 20 Polymeren erhältlich sind. Als native Stärken kann man beispielsweise Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke, Roggenstärke oder Mischungen der genannten nativen Stärken einsetzen. Als Stärke kommt auch Roggenmehl sowie andere 25 Mehle in Betracht. Außerdem eignen sich Proteine enthaltende Stärken aus Roggen, Weizen und Hülsenfrüchten. Für die kationische Modifizierung mit Polymeren kommen auch solche nativen Stärken in Betracht, die einen Amylopektингehalt von mindestens 95 Gew.-% haben. Bevorzugt sind Stärken mit einem Gehalt an 30 Amylopektin von mindestens 99 Gew.-%. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren. Stärken mit einem Amylopektингehalt von mindestens 95, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sind auf dem Markt erhältlich. Sie werden beispielsweise als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachsweizenstärke angeboten. Die nativen Stärken können entweder allein oder auch in Mischung mit kationischen Polymeren modifiziert werden.

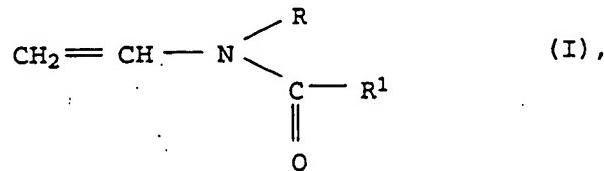
40

Die Modifizierung der nativen Stärken sowie von kationischer, anionischer und/amphoterer Stärke mit synthetischen kationischen Polymeren erfolgt nach bekannten Verfahren durch Erhitzen von Stärken in wässrigem Medium in Gegenwart von kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken. Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen EP-B-0 282 761 und

der WO-A-96/13525 bekannt. Zur kationischen Modifizierung der oben genannten Stärken kommen alle synthetischen Polymeren in Betracht, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden im folgenden als kationische Polymere 5 bezeichnet.

Als kationische Polymerisate eignen sich beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Homo- und Copolymerisate. Polymerisate dieser Art werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren 10 von N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

15



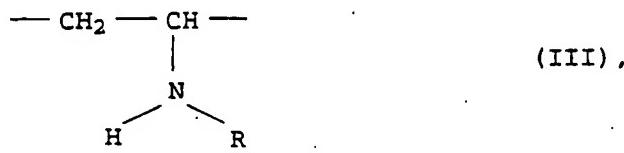
in der R und R¹ gleich oder verschieden sind und H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, allein oder in Gegenwart von anderen damit 20 copolymerisierbaren Monomeren und Hydrolyse der entstehenden Polymerisate mit Säuren oder Basen unter Abspaltung der Gruppierung

25



und unter Bildung von Einheiten der Formel

30



35

in der R die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

Geeignete Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, 40 N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butyl-formamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise setzt man bei der Herstellung von Polymeren, die Einheiten der 45 Formel (III) einpolymerisiert enthalten, N-Vinylformamid ein.

Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (III) enthalten, haben K-Werte von 15 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

5 Copolymerisate der Monomeren (I) enthalten beispielsweise

- 1) 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) und
- 2) 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare mono-ethylenisch ungesättigte Monomere,

10

wie beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃-bis C₆-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylsuccinsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-

20 Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molgewichts von 1.500 bis 10.000. Weiterhin sind geeignet

25 die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmeth-

30 acrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt.

35 Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Außerdem eignen sich als Comonomere 2) ungesättigte Amide wie
40 beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid,
45 Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid,

Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon,

5 N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethyl-

10 imidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

15

Außerdem kommen als Comonomere 2) Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfo-propylester in Frage.

20

Bei der Verwendung von basischen Comonomeren 2) wie z.B. basischen Acrylestern und -amiden kann oftmals auf eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich 25 mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind hydrolysierte Copolymerisate aus

30 1) N-Vinylformamid und

2) Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon sowie hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100,

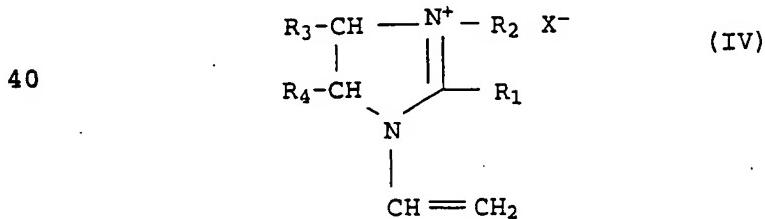
35 vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z.B. Amid-, cyclische Amidin- und/oder Carboxylgruppen entstehen. Die hydrolysierten Poly-N-vinylformamide können gegebenenfalls bis zu 20 Mol-% an Amidinstrukturen enthalten, die durch Reaktion von Ameisensäure 40 mit zwei benachbarten Aminogruppen im Polyvinylamin oder durch Reaktion einer Formamidgruppe mit einer benachbarten Aminogruppe 45 entstehen.

Als kationische Polymere kommen weiterhin Ethylenimin-Einheiten
einpolymerisiert enthaltende Verbindungen in Betracht. Vorzugs-
weise handelt es sich hierbei um Polyethylenimine, die durch
Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Kataly-
satoren wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten
Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid, Ethylenchlorid, Tetra-
chlorkohlenstoff oder Chloroform, erhältlich sind. Solche Poly-
ethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wäßriger
Lösung eine Viskosität von 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000
bis 31.000 mPa·s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 UPM).
Zu den Polymeren dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin ge-
pfropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung
mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein kön-
nen. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren
einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure mit einem Polyalkylenpolyamin
wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, gegebenenfalls
Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens
bifunktionellen Vernetzer, z.B. Bischlorhydrinether von Poly-
alkylenglykolen hergestellt, vgl. US-A-4 144 123 und
US-A-3 642 572.

Weiterhin kommen zur Stärkemodifizierung Poly-Diallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomererverhältnis vor- genommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

Als kationische Polymerisate eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-1 182 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel

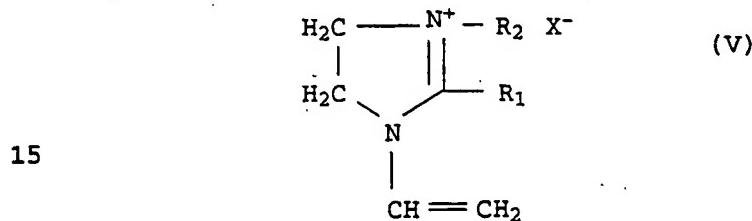


10

in der R₁, R₂=H, C₁- bis C₁₈-Alkyl, Benzyl, Aryl, R₃, R₄=H, C₁- bis C₄-Alkyl und X⁻ ein Säurerest bedeutet, gegebenenfalls zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid in wäßrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von 5 Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, polymerisiert.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (V) ein,

10



in der R₁, R₂=H, CH₃, C₂H₅, n- und i-C₃H₇, C₆H₅ und X⁻ ein Säurerest
 20 ist. X⁻ steht vorzugsweise für Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, CH₃-O-SO₃⁻, R-COO⁻
 und R₂=H, C₁- bis C₄-Alkyl und Aryl.

Der Substituent X- in den Formeln (IV) und (V) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (IV) werden erhalten, indem man die freien Basen, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinyl-imidazoline können auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden.

Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4- und 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise C₁- bis C₁₈-Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid oder -bromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Frage. Vorzugsweise verwendet man Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

40 Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerivate werden die Verbindungen der Formeln (IV) oder (V) vorzugsweise in wäßrigem Medium polymerisiert.

Da die Verbindungen der Formel (IV) relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerate Copolymerivate von Verbindungen der Formel (IV) mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Copolymerivate enthalten

die Verbindungen der Formel (IV) dann lediglich in wirksamen Mengen, d.h. in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Für die Modifizierung nativer Stärken besonders geeignet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/ 5 oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin. Die Copolymerisate können weiterhin durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, 10 N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Nitrile, Natriumvinylsulfonat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. Beispielsweise kann man für die Modifizierung nativer Stärken Copolymerisate einsetzen, die

15

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

20

einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben K-Werte im Bereich von 80 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher in 25 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Als kationische Polymerisate kommen des weiteren Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid 30 und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise 35 mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Die kationischen Polymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 40 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie eine Ladungs-dichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Geeignet sind auch Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 45 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacryl-amide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter

oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammonium-ethylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyl-
5 dimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Tri-
methylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammonium-
10 propylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammonium-
propylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammonium-
propylmethacrylamidchlorid.

Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation
15 von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, entsprechend der zuvor beschriebenen Copolymeren mit N-Vinylcarbonsäureamiden.

20 Zur erfindungsgemäßen kationischen Modifizierung von Stärke wird beispielsweise eine wäßrige Suspension mindestens einer Stärkesorte mit einem oder mit mehreren der kationischen Polymeren auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen bzw. der modifizierten Stärken erhitzt, z.B. auf Temperaturen von
25 90 bis 180°C, vorzugsweise 115 bis 145°C. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Wasser wird die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt, wobei die Reaktion in der Weise vorgenommen wird, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein Molgewichtsabbau eintritt. Wäßrige Aufschlämungen von Stärke enthalten beispiels-
30 weise auf 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Stärke. Auf 100 Gew.-Teile Stärke setzt man z.B. 0,5 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats ein.
Als kationische Polymere kommen dabei vorzugsweise partiell oder vollständig hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinyl-
35 formamid, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepropfte und vernetzte Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride in Betracht.

Beim Erhitzen der wäßrigen Stärkesuspensionen in Gegenwart von
40 kationischen Polymeren wird zunächst die Stärke aufgeschlossen. Unter Stärkeaufschluß versteht man die Überführung der festen Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helixbildung, intramolekulare Wasserstoffbrücken usw.) aufgehoben werden, ohne daß es zum Abbau von den, die Stärke aufbauenden
45 Amylose- und/oder Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glukose kommt. Die wäßrigen Stärkesuspensionen, die ein kationisches Polymer gelöst enthalten, werden bei der Umsetzung auf

Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken erhitzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die eingesetzte Stärke zu mindestens 90, vorzugsweise zu >95 Gew.-% aufgeschlossen und mit dem kationischen Polymerisat modifiziert.

5 Die Stärke ist dabei klar gelöst. Vorzugsweise kann man nach der Umsetzung der Stärke aus der Reaktionslösung bei Verwendung einer Celluloseacetatmembran mit einem Porendurchmesser von 1,2 µm keine unumgesetzte Stärke mehr abfiltrieren.

10 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei erhöhtem Druck. Hierbei handelt es sich üblicherweise um den Druck, den das Reaktionsmedium in dem Temperaturbereich oberhalb der Siedepunkte von Wasser, z.B. bei 115 bis 180°C entwickelt. Er liegt beispielsweise bei 1 bis 10, vorzugsweise 1,2 bis 7,9 bar. Während der Umsetzung

15 wird das Reaktionsgemisch einer Scherung unterworfen. Falls man die Umsetzung in einem Rührautoklaven durchführt, röhrt man das Reaktionsgemisch beispielsweise mit 100 bis 2.000, vorzugsweise 200 bis 1.000 Umdrehungen/Minute. Die Reaktion kann praktisch in allen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke in

20 der Technik aufgeschlossen wird, z.B. in einem Jetkocher. Die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches bei den obengenannten Temperaturen von 115 bis 180°C betragen beispielsweise 0,1 Sekunden bis 1 Stunde und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 Sekunden bis 30 Minuten.

25

Unter diesen Bedingungen werden mindestens 90 % der eingesetzten Stärke aufgeschlossen und modifiziert. Vorzugsweise werden dabei weniger als 5 Gew.-% der Stärke abgebaut.

30

Die nativen Stärketyphen können auch einer Vorbehandlung unterworfen werden, z.B. oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut oder auch chemisch modifiziert werden. Auch hier sind die Wachsstärken, wie Wachskartoffelstärke und Wachsmaisstärke von besonderem Interesse.

35

Die so erhältlichen Umsetzungsprodukte haben beispielsweise bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 80 bis 4.000 mPa·s, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Umdrehungen/Minute und einer

40 Temperatur von 20°C. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen liegt beispielsweise in dem Bereich von 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8.

Die so erhältlichen mit kationischen Polymeren modifizierten

45 Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel dem Papierstoff in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 und besonders bevorzugt 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen

Papierstoff, zugesetzt. Gemäß der Erfindung dosiert man zum Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für die oben beschriebenen Stärken, wie kationische Stärke, vorzugsweise solche Stärken, die mit einem Polymer modifiziert wurden, anionische und/oder amphotere Stärken. Vorzugsweise dosiert man zunächst die Trockenverfestiger und danach die Retentionsmittel. Es ist jedoch auch möglich, Trockenverfestiger und Retentionsmittel gleichzeitig dem Papierstoff zuzusetzen, wobei Trockenverfestiger und Retentionsmittel voneinander getrennt dosiert werden. Ebenso ist es möglich, eine Mischung aus Trockenverfestiger und Retentionsmittel zum Papier zu dosieren. Solche Mischungen können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man das Retentionsmittel der aufgeschlossenen Stärke nach Abkühlen auf 50°C oder darunter zusetzt. Das Retentionsmittel kann jedoch auch vor Zugabe der modifizierten Stärke zum Papierstoff zugesetzt werden. Von dieser Reihenfolge der Zugabe macht man beispielsweise bei der Verarbeitung von Papierstoffen Gebrauch, die einen hohen Störstoffgehalt aufweisen.

20 Als kationische Polymere, die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommen, können sämtliche kationischen Polymeren eingesetzt werden, die oben bereits zur kationischen Modifizierung von nativer Stärke beschrieben sind, und zwar

- 25 - Vinylamineinheiten enthaltende Polymere
 - Polyethylenimine
 - vernetzte Polyamidoamine
 - mit Ethylenimin gepfropfte und vernetzte Polyamidoamine
 - Polydiallyldimethylammoniumchloride
- 30 - N-Vinylimidazolineinheiten enthaltende Polymere
 - Dialkylaminoalkylacrylat- oder Dialkylaminoalkylmethacrylat enthaltende Polymere
 - Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymere und
- 35 - Polyallylamine.

Außerdem eignen sich Kondensate aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensate aus Dimethylamin und Dichloralkanen wie Dichlorethan oder Dichlorpropan sowie Kondensationsprodukte aus 40 Dichlorethan und Ammoniak.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren ein, die Vinylamineinheiten enthalten und 45 die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in

wässriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben.

Als Trockenverfestigungsmittel setzt man bevorzugt eine kationische Stärke ein, die erhältlich ist durch Umsetzung von 5 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Vinylamin-einheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der 10 Stärke. Als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden z.B. hydrolysierte Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % bevorzugt eingesetzt. Diese Homo- und Copolymerisate werden nicht nur zur Kationsierung von Stärke sondern ebenso dem Papierstoff als Retentionsmittel für die kationisch modifizierten Stärken zugesetzt. 15

Die als Retentionsmittel für Stärke in Betracht kommenden hydrolysierten Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid können allgemein einen Hydrolysegrad von 1 bis 100 % aufweisen.

20 Andere bevorzugt in Betracht kommende kationische Stärken sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen

25 - Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid

- wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamido-aminen

30 - wasserlöslichen, mit Ethylenimin gepfropften und mit Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyamidoaminen und/oder

35 - wasserlöslichen Polyethyleniminen und wasserlöslichen, vernetzten Polyethyleniminen

bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der 40 Stärken bis 180°C.

Bevorzugt eingesetzte handelsübliche kationische Stärken haben z.B. einen Substitutionsgrad D.S. von bis zu 0,15. Die als Trockenverfestigungsmittel einzusetzenden Stärken werden in 45 Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt. Die Entwässerung des Papierstoffs erfolgt erfindungsgemäß immer in Gegenwart mindestens

eines Retentionsmittels für Stärke, wobei die Retentionsmittel in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt werden. Man erhält dadurch gegenüber den bekannten Verfahren eine beträchtlich verbesserte Retention der Stärke und 5 eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs auf der Papiermaschine.

Als Retentionsmittel für Stärke kann man auch sogenannte Mikropartikel-Systeme verwenden, wobei man zum Papierstoff ein hochmolekulares kationisches synthetisches Polymer zufügt, die gebildeten Makroflocken durch Scheren des Papierstoffs zerteilt und anschließend Bentonit zugibt. Dieses Verfahren ist beispielsweise aus der EP-A-0 335 575 bekannt. Für ein solches Mikropartikel-System kann man beispielsweise als kationische Polymere eine 15 Mischung aus einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren, z.B. Polyvinylamin und einem kationischen Polyacrylamid, z.B. einem Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid einsetzen und nach der Scherstufe Bentonit zusetzen. Weitere bevorzugte Kombinationen von kationischen Polymeren als 20 Retentionsmittel für Stärken sind Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und mit Ethylenimin gepfropften vernetzten Polyamidoaminen sowie Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Polydiallyldimethylammoniumchloriden.

25

Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C in wässriger Lösung bei einer 30 Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt.

Beispiele

Folgende kationische Polymere wurden verwendet:

35

Polymer 1:

Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepfropft und anschließend mit Polyethylenglykol-dichlorhydrinether gemäß den Angaben in Beispiel 3 der 40 DE-B-2 434 816 vernetzt wurde.

Polymer 2:

45 Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 95 mol-%.

Polymer 3:

Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 75 mol-%.

5

Polymer 4:

Hydrolysiertes Polyvinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 50 mol-%.

10

Verfestiger 1

Eine wässrige Suspension von nativer Kartoffelstärke wurde in einem Laborjetkocher der Fa. Werkstättenbau GmbH bei einer 15 Temperatur von 130°C und einem Druck von 2,3 bar kontinuierlich in Gegenwart von 1,5 % Polymer 2 gekocht.

Beispiele 1 bis 4

20 Man stellte einen Papierstoff mit einer Stoffdichte von 7,6 g/l aus einem aufgeschlagenen fertigen handelsüblichen Wellenrohstoff auf Altpapierbasis her. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 8,0. Um die Stärkeretention zu ermitteln wurden zu Proben dieses Papierstoffs jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Verfestiger 1 und den Polymeren 1-4 nacheinander zugesetzt. Nach dem 25 Durchmischen des Papierstoffs mit den Additiven wurde abgenutscht und der Stärkegehalt aus der Extinktionsmessung des Stärke-Jod-Komplexes bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Ein weiterer Teil des Papierstoffs wurde 30 nach dem Dosieren von Verfestiger 1 und den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Polymeren mit Hilfe eines Schopper-Riegler-Geräts entwässert. Man bestimmte die Entwässerungszeit nach DIN ISO 5267 für 700 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

35 Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff lediglich Verfestiger 1 in einer Menge von 2 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, dosierte. Stärkegehalt des 40 Filtrats und die Entwässerungszeit sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

5 Beispiel	Zusatz zum Papier- stoff, bezogen auf trockenen Papier- stoff	Stärkegehalt im Filtrat [mg/l]	Entwässerungs- zeit [sec/700 ml]
10 1	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 1	38	92
10 2	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 2	34	49
10 3	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3	30	55
10 4	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 4	30	67
15 Vergleichs- beispiel			
1 1	2 % Verfestiger 1	50	136

Beispiel 5

20 Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf Altpapierbasis mit einer Stoffdichte von 0,76 % wurde zunächst mit 2 % Verfestiger 1 und anschließend mit 0,08 % Polymer 3 als Retentionsmittel für kationische Stärke versetzt. Nach Zugabe 25 von Verfestiger und Polymer wurde der Papierstoff jeweils durchmischt. Ein Teil dieses Papierstoffs wurde abgenutscht. Aus dem Filtrat wurde der CSB-Wert und die Stärkeretention durch enzymatischen Abbau zu Glucose mittels HPLC bestimmt. Aus dem anderen Teil des Papierstoffs ermittelte man mit Hilfe eines Schopper- 30 Riegler-Geräts die Entwässerungszeit für 500 ml Filtrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

35 Das Beispiel 5 wurde mit den aus Tabelle 2 ersichtlichen Änderungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

40

45

Tabelle 2

5	Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	CSB-Wert [mgO ₂ /l]	Stärkeretention (enzymatische Methode)	Entwässe-rungszeit [sec/500 ml]
	5	2 % Verfestiger 2 + 0,08 % Polymer 3	134	93	20
10	Vergleichs-beispiel				
	2	2 % Verfestiger 1	313	43	72
	3	2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035	162	92	78
15	4		135		68

Beispiel 6

Ein aufgeschlagener fertiger handelsüblicher Wellenrohstoff auf 20 Altpapierbasis mit einer Stoffkonzentration von 0,76 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 2 und 0,08 % Polymer 3 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf einem Rapid-Köthen-Bildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von 120 g pro m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und 25 zwar die Trockenreißlänge nach DIN ISO 1924, Trockenberstdruck nach DIN ISO 2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 gleich ISO 3035. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiele 5 bis 7

30 Zunächst wurde Beispiel 6 mit den aus Tabelle 3 ersichtlichen Änderungen wiederholt, wobei man in Abwesenheit von Polymer 3 arbeitete (Vergleichsbeispiel 5). In weiteren Tests verwendete man handelsübliche kationische Stärke (Vergleichsbeispiel 6) und ermittelte den Nullwert (Vergleichsbeispiel 7). Die Ergebnisse sind 35 in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	Trocken-reißlänge [m]	Trocken-berstdruck [kPa]	CMT [N]
5	6	2 % Verfestiger 1 + 0,08 % Polymer 3	4433	296	209
10	Ver-gleichs-beispiel				
15	5	2 % Verfestiger 1	4353	278	190
	6	2 % handelsübliche kationische Stärke D.S. 0,035	4488	296	194
	7	-	3757	241	160

Polymer 5:

Hydrolysiertes Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 und einem Hydrolysegrad von 30 %.

Polymer 6:

Handelsübliches modifiziertes PEI mit einer Ladungsdichte von 14,7 bei pH 4,5 bzw. 10,8 bei pH 7 und einem mittleren Molekulargewicht von ca. 700 000 D.

Polymer 7:

Hochmolekulares, kationisches Polyacrylamid mit einer Ladungsdichte von 1,7 bei pH 4,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 8,5 Mio D.

Beispiel 7

Ein Papierfarbstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,245 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächen Gewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft, und zwar der Streifenstauchwiderstand (SCT) Wert nach DIN 54518 (ISO 9895), Trockenberstdruck nach DIN ISO 2758 und Flachstauchwiderstand CMT nach DIN EN 23035 (ISO 3035). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 8

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,12 % Polymer 2 und 0,02 % 5 Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die 10 Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 9

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg 15 Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,12 % Polymer 3 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 20 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 10

25 Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,13 % Polymer 4 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht 30 von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 11

35 Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nacheinander mit 2 % Verfestiger 1, mit 0,13 % Polymer 5 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem 40 Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Ein Papierstoff auf Altpapierbasis mit einem CSB-Wert von 8000 mg Sauerstoff/l und einer Stoffkonzentration von 1 % wurde nachein-
5 ander mit 2 % Verfestiger 1 und 0,02 % Polymer 7 versetzt. Nach dem Durchmischen stellt man auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² her. Die Blätter wurden nach den in Beispiel 7 angegebenen Methoden auf ihre Trockenfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4
10 angegeben.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 4

Beispiel	Zusatz zum Papierstoff, bezogen auf trockenen Papierstoff	CSB-Wert des Filtrats (mg O ₂ /l)	Stärkeretention (enzymatische Methode) in % der angebotenen Stärke	Streifenstauchwiderstand auf 110 g/m ²	Trockenberstdruck auf 110 g/m ²	CMT (N) auf 110 g/m ²
7	2 % Verfestiger 1, 0,245 % Polymer 6 und 0,02 % Polymer 7	7480	92	3,18	276	181
8	2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 2 und 0,02 % Polymer 7	7680	87	2,87	295	172
9	2 % Verfestiger 1, 0,12 % Polymer 3 und 0,02 % Polymer 7	6860	91	2,86	280	174
10	2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 4 und 0,02 % Polymer 7	7020	86	2,81	289	177
11	2 % Verfestiger 1, 0,13 % Polymer 5 und 0,02 % Polymer 7	7010	94	2,83	296	166
Vergleichsbeispiel 8	2 % Verfestiger 1, und 0,02 % Polymer 7	7180	66	2,77	282	172

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke als Trockenfestigkeitsmittel zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Papierstoff zusätzlich ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für Stärke zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke in Kombination mit kationischen Polymeren einsetzt, die Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wässriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) haben.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert von 60 bis 150 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Retentionsmittel für Stärke hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad D.S. von bis zu 0,15 einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trockenfestigkeitsmittel in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.
 - 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Retentionsmittel für Stärke in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, einsetzt.
 - 10 10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kationische Stärke einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen einer nativen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Stärke mit 0,5 bis 10 Gew.-Teilen
- 15
- Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid,
 - wasserlöslichen, mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminen
 - wasserlöslichen, mit Ethylenimin gepropften und mit Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen vernetzten Polyamidoaminen
 - und/oder
 - wasserlöslichen Polyethyleniminen und wasserlöslichen vernetzten Polyethyleniminen
- 20
- 25 bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke bis 180°C.
11. Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln zur Erhöhung der Retention von Trockenfestigkeitsmitteln aus kationischer, anionischer und/oder amphoterer Stärke bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.
 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Retentionsmittel hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 % und einem K-Wert von mindestens 30 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7) in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-% einsetzt.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H21/10 D21H21/18 //D21H17:29, D21H17:45, D21H17:55,
D21H17:56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 940 514 A (STANGE ANDREAS ET AL) 10 July 1990 see the whole document	1,7,11
A	US 3 854 970 A (AITKEN T) 17 December 1974	
A	DE 44 38 708 A (BASF AG) 2 May 1996 cited in the application	
A	US 4 097 427 A (AITKEN THOMAS ET AL) 27 June 1978 cited in the application	

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 August 1998

28/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern:	Application No:
PCT/EP 98/01786	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4940514	A 10-07-1990	DE 3724646 A AU 593422 B AU 1929488 A CA 1302021 A DE 3864938 A DK 170826 B DK 407888 A EP 0301372 A FI 883504 A, B, JP 1040694 A JP 2596593 B		02-02-1989 08-02-1990 27-01-1989 02-06-1992 24-10-1991 29-01-1996 26-01-1989 01-02-1989 26-01-1989 10-02-1989 02-04-1997
US 3854970	A 17-12-1974	CA 1012140 A US 3930877 A		14-06-1977 06-01-1976
DE 4438708	A 02-05-1996	AU 690752 B AU 3746495 A CA 2203931 A WO 9613525 A EP 0788516 A FI 971832 A		30-04-1998 23-05-1996 09-05-1996 09-05-1996 13-08-1997 24-06-1997
US 4097427	A 27-06-1978	CA 1106996 A		11-08-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01786

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H21/10 D21H21/18 //D21H17:29, D21H17:45, D21H17:55,
D21H17:56

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 940 514 A (STANGE ANDREAS ET AL) 10. Juli 1990 siehe das ganze Dokument ----	1, 7, 11
A	US 3 854 970 A (AITKEN T) 17. Dezember 1974 ----	
A	DE 44 38 708 A (BASF AG) 2. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	US 4 097 427 A (AITKEN THOMAS ET AL) 27. Juni 1978 in der Anmeldung erwähnt ----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

19. August 1998

28/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	tales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01786	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4940514 A	10-07-1990	DE	3724646 A	02-02-1989
		AU	593422 B	08-02-1990
		AU	1929488 A	27-01-1989
		CA	1302021 A	02-06-1992
		DE	3864938 A	24-10-1991
		DK	170826 B	29-01-1996
		DK	407888 A	26-01-1989
		EP	0301372 A	01-02-1989
		FI	883504 A,B,	26-01-1989
		JP	1040694 A	10-02-1989
		JP	2596593 B	02-04-1997
US 3854970 A	17-12-1974	CA	1012140 A	14-06-1977
		US	3930877 A	06-01-1976
DE 4438708 A	02-05-1996	AU	690752 B	30-04-1998
		AU	3746495 A	23-05-1996
		CA	2203931 A	09-05-1996
		WO	9613525 A	09-05-1996
		EP	0788516 A	13-08-1997
		FI	971832 A	24-06-1997
US 4097427 A	27-06-1978	CA	1106996 A	11-08-1981